

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121548
(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
C01B 19/04
C09D171/02
C09K 11/00
C09K 11/54
C09K 11/56
// C09D 5/22

(21)Application number : 2000-313367

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 13.10.2000

(72)Inventor : KAWA MANABU

(54) PRODUCTION METHOD FOR ETHANOL-SOLUBLE ULTRAFINE SEMICONDUCTOR PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing ultrafine semiconductor particles excellent in luminescent properties and capable of giving a coating film excellent in mechanical strengths and chemical stability.

SOLUTION: In making ultrafine semiconductor particles having organic ligands bonded thereto ethanol-soluble by a ligand exchange reaction, the reaction is conducted at the melting point of the organic ligand or higher under neutral conditions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121548

(P2002-121548A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 K 11/08

識別記号

F I
C 0 9 K 11/08

テマコト^{*} (参考)
A 4 H 0 0 1
G 4 J 0 3 8

C 0 1 B 19/04
C 0 9 D 171/02
C 0 9 K 11/00

C 0 1 B 19/04
C 0 9 D 171/02
C 0 9 K 11/00

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-313367(P2000-313367)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エタノール可溶性半導体超微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた発光能を有し、また塗膜とした場合の機械的強度や化学的安定性に優れた半導体超微粒子の製造方法を提供する。

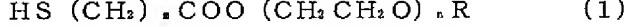
【解決手段】 有機配位子を結合した半導体超微粒子を配位子交換反応によりエタノール可溶性とする際に、該有機配位子の融点以上の反応温度かつ中性条件下で行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機配位子を結合した半導体超微粒子を配位子交換反応によりエタノール可溶性とする際に、該有機配位子の融点以上の反応温度かつ中性条件下で行うことを特徴とする半導体超微粒子の製造方法。

【請求項2】 有機配位子が総炭素数12～24のトリアルキルホスフィンオキシドである請求項1に記載の半導体超微粒子の製造方法。

【請求項3】 温度条件が50℃以上である請求項1又*



(但し一般式(1)においてmは6～11の自然数を、nは2～10の自然数を、Rは水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を、それぞれ表す。)

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法により製造される半導体超微粒子を含有するエタノール性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エタノール可溶性を有する半導体超微粒子の製造方法に関する。本発明により製造される半導体超微粒子は、その量子効果により色純度と強度に優れた発光能を発揮し、塗膜とした場合の機械的強度や化学的安定性に優れ、しかも耐環境安全性と揮発性に優れたエタノールに溶解するので、例えばアルコール性発光塗料として有用であり、ディスプレイや照明器具等の面状発光体の製造に利用されるものである。また、該半導体超微粒子は、高屈折率、放射線遮蔽能等の特徴をも有するので、かかる特徴を生かした塗膜にも利用される。

【0002】

【従来の技術】 半導体超微粒子は、その主体である半導体結晶の量子効果による吸発光特性を有するため、新しい光機能材料としての産業上の利用が期待されている。かかる性質を有する超微粒子は、コロイド粒子、ナノ結晶(Nanocrystal)、ナノ粒子(Nanoparticle)、あるいは量子ドット(Quantum dot)等とも呼称される場合がある。かかる半導体超微粒子は、例えば発光塗料原料、特に望ましくはエタノール等の耐環境安全性と揮発性に優れた溶剤を使用した塗料原料としての利用が考えられる。

【0003】 特にトリオクチルホスフィンオキシド(以下TOPOと略)等を溶媒とした300℃以上の高温反応により合成されるTOPO等の疎水性有機配位子を結合した半導体超微粒子の優れた発光特性(例えば、量子効果による狭い半値幅と大きな発光強度を有する発光帶)が、例えばJ. E. B. Katariaら; J. Phys. Chem., 98巻, 4109-4117(1994)に報告されている。しかし、このような疎水性有機配位子を結合した半導体超微粒子を例えば含水エタノール等のプロトン性溶媒系に溶解することは事实上不可

*は2に記載の半導体超微粒子の製造方法。

【請求項4】 配位子交換反応時の溶媒が、エタノールを主体とするものである請求項1～3のいずれかに記載の半導体超微粒子の製造方法。

【請求項5】 配位子交換反応により導入される新配位子が、下記一般式(1)で表されるN-メルカプト脂肪酸のポリエチレングリコールエステルである請求項1～4のいずれかに記載の半導体超微粒子の製造方法。

【化1】



能であった。

【0004】かかる溶解性の課題を解決する手段として、例えばX. Pengら; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36巻, 145-147(1997)には、TOPOを有機配位子とするCdSeナノ結晶を、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドによりpHが10を超える強アルカリ性に調整されたメタノール溶媒中57℃でN-メチル-N-メルカプト安息香酸アミドを作用させる配位子交換反応によりメタノール可溶化する報告がある。しかし、この報告には6時間という比較的長い反応時間が記載されているため工業的製造方法としての生産性に限界があり、しかも例えば反応液を塗料として利用しようとする場合には、作業者の皮膚や粘膜を激しく侵す強アルカリ性成分が残留する問題があった。

【0005】同様の手段がM. Bruchez Jr.ら; Science, 281巻, 2013-2016(1998)に報告されている。即ち、TOPOを有機配位子としCdSeを主体とするナノ結晶を、テトラメ

30 チルアンモニウムヒドロキシドによりpHを10程度の強アルカリ性に調整された約14%のジメチルスルホキシド(通称DMSO)を含むメタノール溶媒中、3-メルカプトプロピルトリメトキシランを69℃で25～30分間作用させる配位子交換反応によりメタノール可溶化する報告がある。しかし、この方法でも前記の強アルカリ性成分の残留の問題がある他、有害なDMSOを溶媒とする点に問題があった。

【0006】A. L. Rogachら; J. Phys. Chem. B, 103巻, 3065-3069(1999)には、過塩素酸カドミウムを原料とする水溶液反応により、2-メルカプトエタノールや1-チオグリセロール等のメルカプトアルコール類を配位子とするCdSeナノ結晶を得る方法が報告されており、かかる生成物はアルコール可溶性であるものと推定される。しかし、塩を原料とするかかる水溶液反応で得られる半導体超微粒子は、前記のTOPO等を溶媒兼配位子とする高温反応で得られる半導体超微粒子が持つ優れた発光特性を実現困難であるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情に鑑

みてなされたものであり、その目的は、量子効果による狭い半値幅と大きな発光強度を有する発光帯等の優れた発光能とエタノール可溶性を兼備する半導体超微粒子を、中性条件で製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成すべく、エタノール溶解性を有する半導体超微粒子の合成について鋭意検討を重ねた結果、特にポリエチレングリコール残基を含有する配位子を結合した半導体超微粒子が、適切な加熱条件下、中性条件のエタノール溶媒中での配位子交換反応により極めて容易に生成することを見いだし、本発明に到達した。

【0009】即ち本発明の要旨は、有機配位子を結合した半導体超微粒子を配位子交換反応によりエタノール可溶性とする際に、該有機配位子の融点以上の反応温度かつ中性条件下で行うことを特徴とする半導体超微粒子の製造方法、に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】〔半導体超微粒子〕本発明における半導体超微粒子は後述するような半導体結晶を主体とし、通常有機配位子を該半導体結晶の表面に結合しているため、非凝集性や溶媒溶解性を獲得しているものである。

【0011】該半導体結晶は、半導体単結晶、複数半導体結晶組成が相分離した混晶、相分離の観察されない混合半導体結晶のいずれでも構わず、後述するコアーシェル構造をとっていても構わない。かかる半導体結晶の粒径は、重量平均粒径として通常0.5~20nm、吸发光能等の電磁気学的特性の点で好ましくは1~15nm、更に好ましくは2~12nm、最も好ましくは2~10nmとする。半導体結晶の量子効果による吸发光特性はかかる粒径により制御され、これは透過型電子顕微鏡(TEM)による観察で通常決定可能である。半導体結晶が含有する元素の原子番号が小さく電子線によるコントラストが得にくい場合には、半導体超微粒子の原子間力顕微鏡(AFM)による観察や溶液での光散乱や中性子散乱測定に元素分析等の組成分析結果を組み合わせても見積もることができる。

【0012】該半導体結晶の粒径分布に制限はないが、半導体結晶の量子効果による発光特性を利用する場合、かかる分布を変えることで必要とする発光波長幅を変化させることができる。なお、かかる波長幅を狭くする必要がある場合には該粒径分布を狭くするが、通常、標準偏差として±40%以内、好ましくは±30%以内、更に好ましくは±20%以内、最も好ましくは±10%以内とする。この標準偏差の範囲を超えた粒径分布の場合、量子効果による発光帯波長幅を狭くする目的を十分に達成することが困難となる。

【0013】本発明の製造方法において、複数種の半導体超微粒子を原料としても構わず、あるいは同種の半導

体結晶からなる半導体超微粒子でも、例えば2山分布等その粒径分布を任意に変化させたものを原料としても構わない。本発明の方法により製造される半導体超微粒子の量子効果による吸发光が非線形性を有する場合があり、かかる場合は非線形光学材料としても有用である。

【0014】〔半導体結晶の組成〕前記の半導体超微粒子に含まれる半導体結晶の組成に特に制限はないが、具体的な組成例としては、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン(黒リン)等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素(SiC)等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫(IV)(SnO₂)、硫化錫(II, IV)(Sn(II)Sn(IV)S₂)、硫化錫(IV)(SnS₂)、硫化錫(II)(SnS)、セレン化錫(II)(SnSe)、テルル化錫(II)(SnTe)、硫化鉛(II)(PbS)、セレン化鉛(II)(PbSe)、テルル化鉛(II)(PbTe)等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素(BN)、リン化ホウ素(BP)、砒化ホウ素(BAs)、窒化アルミニウム(AlN)、リン化アルミニウム(AlAs)、アンチモン化アルミニウム(AlSb)、窒化ガリウム(GaN)、リン化ガリウム(GaP)、砒化ガリウム(GaAs)、アンチモン化ガリウム(GaSb)、窒化インジウム(InN)、リン化インジウム(InP)、砒化インジウム(InAs)、アンチモン化インジウム(InSb)等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物(あるいはIII-V族化合物半導体)、硫化アルミニウム(Al₂S₃)、セレン化アルミニウム(Al₂Se₃)、硫化ガリウム(Ga₂S₃)、セレン化ガリウム(Ga₂Se₃)、テルル化ガリウム(Ga₂Te₃)、酸化インジウム(In₂O₃)、硫化インジウム(In₂S₃)、セレン化インジウム(In₂Se₃)、テルル化インジウム(In₂Te₃)等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム(I)(TlCl)、臭化タリウム(I)(TlBr)、ヨウ化タリウム(I)(TlI)等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)、テルル化亜鉛(ZnTe)、酸化カドミウム(CdO)、硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)、テルル化カドミウム(CdT)、硫化水銀(HgS)、セレン化水銀(HgSe)、テルル化水銀(HgTe)等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物(あるいはII-VI族化合物半導体)、硫化砒素(III)(As₂S₃)、セレン化砒素(III)(As₂Se₃)、テルル化砒素(III)(As₂Te₃)、硫化アンチモン(III)(Sb₂S₃)、セレン化アンチモン(III)(Sb₂Se₃)、テルル化アンチモン(III)(Sb₂Te₃)、硫化ビス

マス(III)(Bi_2S_3)、セレン化ビスマス(III)(Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス(III)(Bi_2Te_3)等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化銅(I)(Cu_2O)、セレン化銅(I)(Cu_2Se)等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化銅(I)(CuCl)、臭化銅(I)(CuBr)、ヨウ化銅(I)(CuI)、塩化銀(AgCl)、臭化銀(AgBr)等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化ニッケル(II)(NiO)等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化コバルト(II)(CoO)、硫化コバルト(II)(CoS)等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、硫化鉄(II)(FeS)等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化マンガン(II)(MnO)等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化モリブデン(IV)(MoS_2)、酸化タンクステン(IV)(WO_2)等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化バナジウム(II)(VO)、酸化バナジウム(IV)(VO_2)、酸化タンタル(V)(Ta_2O_5)等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン(TiO_2 、 Ti_{12}O_5 、 Ti_{12}O_3 、 Ti_{15}O_9 等)等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム(MgSe)等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム(II)クロム(III)(CdCr_2O_4)、セレン化カドミウム(II)クロム(III)(CdCr_2S_4)、硫化銅(II)クロム(III)(CuCr_2S_4)、セレン化水銀(II)クロム(III)(HgCr_2Se_4)等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネット(BaTiO_3)等が挙げられる。なお、G. Schmidら; *Adv. Mater.*, 4巻, 494頁(1991)に報告されている(BN)_n(BF_2)_n F_{15} や、D. Fenskeら; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29巻, 1452頁(1990)に報告されている $\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}$ (トリエチルホスフィン)₂₂のように構造の確定されている半導体クラスターも同様に例示される。

【0015】これらのうち、発光能や高屈折率性の点で実用的に重要なものを組成式で示すと、例えば SnS_2 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、 GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 等のIII-V族化合物半導体、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgO 、 HgS 、 HgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。これらのうちより好ましいシェルとなる半導体結晶組成は、 BN 、 BAs 、 GaN 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 CdS 等のII-VI族化合物半導体、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.3電子ボルト以上のものであり、最も好ましいのは BN 、 BAs 、 GaN 、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe

Se 、 HgTe 等のII-VI族化合物半導体、 As_2O_3 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物であり、中でも、 GaN 、 GaP 、 InN 、 InP 、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 ZnO 、 ZnS 、 CdO 、 CdS 等は毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性の点で好ましく、この観点で ZnO 及び ZnS は更に好ましく、高屈折率、安全性、原料の経済性等の点で ZnS は最も好ましい。また、 CdSe と ZnSe は発光の安定性の点で非常に好ましい。

【0016】本発明に用いられる半導体超微粒子の主体である半導体結晶は、例えばA. R. Kortanら; *J. Am. Chem. Soc.*, 112巻, 1327頁(1990)あるいは米国特許5985173号公報(1999)に報告されているように、その半導体結晶の発光特性を改良する目的で内核(コア)と外殻(シェル)からなるいわゆるコア-シェル構造とすると、該コアを成す半導体結晶の量子効果による発光能が改良される場合があるので、好適な場合がある。この場合、コアの半導体結晶構造よりもバンドギャップエネルギーの大きな半導体結晶構造をシェルとして起用することにより、該コア結晶の発光効率を減衰させる表面準位や結晶格子欠陥準位等を経由するエネルギー損失を防ぐことが可能な場合がある。

【0017】かかるシェルに好適に用いられる半導体結晶構造としては、コア半導体結晶のバンドギャップエネルギーにもよるが、バルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.0電子ボルト以上であるもの、例えば窒化ホウ素(BN)、砒化ホウ素(BAs)、窒化ガリウム(GaN)やリン化ガリウム(GaP)等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物(II-V族化合物半導体)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)、テルル化亜鉛(ZnTe)、酸化カドミウム(CdO)、硫化カドミウム(CdS)等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物(II-VI族化合物半導体)、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム(MgSe)等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。これらのうちより好ましいシェルとなる半導体結晶組成は、 BN 、 BAs 、 GaN 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 CdS 等のII-VI族化合物半導体、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.3電子ボルト以上のものであり、最も好ましいのは BN 、 BAs 、 GaN 、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe

e、MgS、MgSe等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.5電子ボルト以上のものである。

【0018】前記で例示した任意の半導体結晶組成には、必要に応じて微量のドープ物質（故意に添加する不純物の意味）として例えばAl、Mn、Cu、Zn、Ag、Cl、Ce、Eu、Tb、Er等の元素を加えても構わない。かかるドープ物質の添加により半導体結晶の発光特性が大きく向上する場合がある。かかるドープ物質の添加により好ましい効果を示す半導体結晶種としてZnOやZnSが挙げられ、中でもZnSがこの点でも特に好適である。特に好ましいドープ系として、前記の米国特許5985173号にも記載のようにMn²⁺をドープしたZnSが例示される。

【0019】【有機配位子】本発明の製造方法の原料である前記の半導体超微粒子は、有機配位子を結合したものである。かかる有機配位子は、通常後述する配位官能基を有しこれにより該半導体結晶表面に結合する。かかる有機配位子中の配位官能基として、通常周期表第15又は16族元素を含有する官能基を用いる。その具体例としては、1級アミノ基（-NH₂）、2級アミノ基（-NHR；但しRはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の炭素数6以下の炭化水素基である；以下同様）、3級アミノ基（-NR¹R²；但しR¹及びR²は独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の炭素数6以下の炭化水素基である；以下同様）、ニトリル基やイソシアネート基等の含窒素多重結合を有する官能基、ピリジン環やトリアジン環等の含窒素芳香環等の窒素含有官能基、1級ホスフィン基（-PH₂）、2級ホスフィン基（-PRR'）、3級ホスフィン基（-PR¹R²）、1級ホスフィンオキシド基（-PH₂=O）、2級ホスフィンオキシド基（-PHR=O）、3級ホスフィンオキシド基（-PR¹R²=O）、1級ホスフィンセレニド基（-PH₂=Se）、2級ホスフィンセレニド基（-PHR=Se）、3級ホスフィンセレニド基（-PR¹R²=Se）等のリン含有官能基等の周期表第15族元素を含有する官能基、水酸基（-OH）、メチルエーテル基（-OC₂H₅）、フェニルエーテル基（-OC₆H₅）、カルボキシル基（-COOH）等の酸素含有官能基、メルカプト基（別称はチオール基；-SH）、メチルスルフィド基（-SCH₃）、エチルスルフィド基（-SCH₂C₂H₅）、フェニルスルフィド基（-SC₆H₅）、メチルジスルフィド基（-S-S-CH₃）、フェニルジスルフィド基（-S-S-C₆H₅）、チオ酸基（-COSH）、ジチオ酸基（-CS₂H）、キサントゲン酸基、キサンテート基、イソチオシアネート基、チオカルバメート基、チオフェン環等の硫黄含有官能基、同様に-S₂H、-SeCH₃、-SeC₆H₅等のセレン含有官能基、同様に-TeH、-TeCH₃、-TeC₆H₅等の

テルル含有官能基等の周期表第16族元素を含有する官能基等が例示される。これらのうち好ましく利用されるのは、ピリジン環等の窒素含有官能基、3級ホスフィン基、3級ホスフィンオキシド基、3級ホスフィンセレニド基等のリン含有官能基等の周期表第15族元素を含有する官能基、メルカプト基、メチルスルフィド基等の硫黄含有官能基等の周期表第16族元素を含有する官能基であり、中でも3級ホスフィン基、3級ホスフィンオキシド基等のリン含有官能基は更に好ましく用いられ、3級ホスフィンオキシド基は最も好ましく用いられる。

【0020】本発明の製造方法の原料である半導体超微粒子が結合していても良い有機配位子の具体例としては、トリプチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリデシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリプチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のω-アミノアルカン類、アニリン、4-メチルアニリン、4-n-オクチルアニリン、4-ジメチルアミノアニリン等のアニリン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-メルカプトピリジン、ニコチン酸、キノリン等のピリジン誘導体、ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類等が挙げられる。これらのうち、トリプチルホスフィンやトリオクチルホスフィン等の総炭素数12～24のトリアルキルホスフィン類、トリプチルホスフィンオキシドやトリオクチルホスフィンオキシド等の総炭素数12～24のトリアルキルホスフィンオキシド類、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の炭素数12～18のω-アミノアルカン類、アニリンやピリジン等の芳香環を有する含窒素化合物等が好適であり、中でもトリオクチルホスフィンオキシドとヘキサデシルアミンは後述するホットソープ法による半導体超微粒子の反応溶媒も兼用できるので非常に好適であり、一方ピリジンは容易に置換され蒸留により除去可能でありしかも化学的に安定な有機配位子として非常に有用である。

【0021】半導体ナノ結晶に代表される半導体結晶に対するかかる有機配位子の具体的な配位化学構造は十分に解明されていないが、本発明においては、後述する配位子交換反応により該有機配位子が置換される限りにおいて前記に例示した配位官能基は必ずしもそのままの構造を保持していくなくても良い。

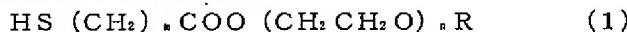
【配位子交換反応により導入される新配位子】本発明の製造方法の配位子交換反応により導入される新配位（以下単に「新配位子」と呼ぶ）は、半導体超微粒子にエタノール可溶性を付与する性質を有するものである。かか

る新配位子は、半導体超微粒子の主体である半導体結晶の吸発光能等の望ましい物性を外界からの悪影響から遮蔽する効果（以下「遮蔽効果」と呼ぶ）を有し、しかも前記のエタノール可溶性を有するものであることが望ましい。

【0022】本発明において半導体超微粒子がエタノール可溶性を獲得した状態とは、該半導体超微粒子をエタノールに混合した場合に、該半導体超微粒子が、沈殿性粒子あるいは目視可能な濁り（あるいは疊り）として残留しない分散状態（かかる状態を「溶解状態」と呼びかかる溶解状態のエタノール混合物を「溶液」と呼ぶ）を与えることを意味する。かかる溶解状態における該半導体超微粒子のエタノール中での平均粒径は、通常1～80nm、好ましくは1～50nm、更に好ましくは1～30nm程度となる。また、かかるエタノール溶液における該半導体超微粒子の上限濃度は、後述するエタノール可溶性を有する配位子の使用量や前記の半導体結晶の粒径等により変動するが、23℃において通常50重量%程度であり、エタノール性塗料等の用途においては高濃度溶液が望まれるので好ましくは70重量%程度、更に好ましくは90重量%程度とする。

【0023】前記の遮蔽効果の点では、該新配位子は炭素数6以上のメチレン基連鎖を含有するものであることが好ましい。これは、エタノールや含水低級アルコール類等の水酸基を有する溶媒系において、例えば該半導体結晶表面からの遷移金属元素の水酸基による溶媒和による溶出等の化学変化を受ける場合があるが、炭素数6以上のメチレン基連鎖を有する新配位子が該半導体結晶表面に結合していると、その疎水性により一種の疎水障壁を形成し、水、メタノール、あるいはエタノール等のプロトン性溶媒分子や添加剤としてのプロトン酸等が該半導体結晶表面に接近することを妨げる、といった機構によるものと推測される。かかる炭素数6以上のメチレン基連鎖を有する新配位子の使用により、具体的には、半導体超微粒子の発光能の保持、あるいは安定化の効果が見られる場合が多い。このメチレン基連鎖の炭素数は通常6～20、好ましくは8～16、最も好ましくは9～12程度とする。

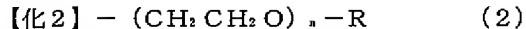
【0024】前記のエタノール可溶性の点では、該新配位子はポリエチレングリコール（以下PEGと略記）残基を含有するものであることが好ましい。かかるPEG*



但し一般式（1）においてmは6～11の自然数を、nは2～10の自然数を、Rは水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を、それぞれ表す。該一般式（1）におけるRの具体例は、前記一般式（2）におけるRの例示と同一である。特に好ましい具体的化合物としては、前記一般式（1）においてm=10, n=3, Rがメチル基に相当する11-メルカプトウンデカン酸MT EGエステルが例示される。なお、かかるMT EGエステルの末

* 残基は、下記一般式（2）で表される残基である。

【0025】



但し一般式（2）において、Rは水素原子、炭素数1～7のアルキル基、及び炭素数10以下のアリール基からなる群から任意に選択される構造を、nは50以下の自然数をそれぞれ表す。

【0026】一般式（2）におけるRとして水素原子が好適に使用されるが、アルキル基の具体例としては、メ

10 チル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、親水性の点で好ましくはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基等の炭素数3以下のアルキル基が、最も好ましくはメチル基が使用される。該Rに使用されるアリール基の具体例としては、フェニル基、トルイル基（モノメチルフェニル基）、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、イソブロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ピリジル基、モノメチルピリジル基、ジメチルピリジル基等が挙げられ、親水性の点で好ましくはフェニル基あるいはピリジル基が使用される。

【0027】一般式（2）における自然数nは、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、最も好ましくは10以下である。該nの数値が大き過ぎると、半導体超微粒子を溶解した塗料の粘度が極端に増大する場合がある。一般式（2）の好ましい構造として、通常、エチレングリコール残基（n=2）やトリエチレングリコール残基（n=3）が挙げられ、エタノール可溶性を付与する効果の点でトリエチレングリコール残基より好ましく、化学的安定性の点で最も好ましいのはRがメチル基であるトリエチレングリコールモノメチルエーテル（以下MT EGと略記）残基である。

【0028】前記の遮蔽効果とエタノール可溶性、及び化学合成の容易性から本発明に非常に好ましく使用される新配位子として、下記一般式（1）で表されるω-メルカプト脂肪酸のPEGエステルが挙げられる。

【0029】

【化3】

40



端メチル基が水素原子となった化合物も同様に好適である。

【0030】前記一般式（1）のPEGエステルは、例えば、11-メルカプトウンデカン酸等のω-メルカプト脂肪酸と過剰当量のPEGとを硫酸やp-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水エステル化する方法（必要に応じ加熱や減圧脱水を施し平衡反応を加速する）やPEGを過剰当量用いるエステル交換法等により

50

合成される。

【0031】なお、前記のPEG残基の代わりに、プロピレンオキシド等の任意のアルキレンオキシドをエチレンオキシドと共に重合して得られるポリアルキレングリコール残基を使用しても同様の効果が得られる場合があるが、通常PEG残基が最良である。

【半導体結晶の製造方法】前記の半導体結晶は、従来行われている下記の半導体結晶の製造方法等、任意の方法を使用して構わない。

(a) 分子ビームエピタキシー法あるいはCVD法等の高真空プロセス。この方法により組成が高度に制御された高純度の半導体超微粒子が得られるが、ホスフィンやアルシン等の有毒気体を原料とする場合があり、且つ高価な製造装置を要するので生産性の点で産業上の利用に制限がある。

(b) 原料水溶液を非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ該逆ミセル相中にて結晶成長させる方法(以下、逆ミセル法と呼ぶ)であり、例えばB. S. Zouら; Int. J. Quant. Chem., 72卷, 439 (1999) に報告されている方法である。汎用的な反応釜において公知の逆ミセル安定化技術が利用でき、比較的安価かつ化学的に安定な塩を原料とすることができます、しかも水の沸点を超えない比較的の低温で行われるため工業生産に適した方法である。但し、下記のホットソープ法の場合に比べて発光特性に劣る場合がある。

(c) 熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させる方法(以下、ホットソープ法と呼ぶ)であり、例えば前記のC. B. Murrayら著の文献に報告されている方法である。逆ミセル法に比べて粒径分布と純度に優れた半導体結晶が得られ、生成物は発光特性に優れ有機溶剤に通常可溶である特徴がある。ホットソープ法における液相での結晶成長の過程の反応速度を望ましく制御する目的で、半導体構成元素に適切な配位力のある配位性有機化合物が液相成分(溶媒と配位子を兼ねる)として選択される。かかる配位性有機化合物の例としては、トリプチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリプチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のω-アミノアルカン類、ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類等が挙げられる。これらのうち、トリプチルホスフィンオキシドやトリオクチルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類やドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の炭素数12以上のω-アミノアルカン類等が好適であり、中でもトリオクチルホスフィンオキシド等のト

リアルキルホスフィンオキシド類、及びヘキサデシルアミン等の炭素数16以上のω-アミノアルカン類は最適である。

(d) 前記のホットソープ法と類似の半導体結晶成長を伴う溶液反応であるが、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で行う方法が古くから知られている(例えばP. A. Jackson; J. Cryst. Growth, 3-4巻, 395頁(1968)等)。最近ではD. Diazら; J. Phys. Chem. B, 103巻, 9854頁(1999)には、カドミウム(II)のカルボン酸塩と硫化ナトリウムとを原料としジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒とした硫化カドミウム(CdS)ナノ結晶の合成が例示される。

【0032】かかる液相製造方法に使用可能な半導体原料物質としては、周期表第2~15族から選ばれる陽性元素を含有する物質と、周期表第15~17族から選ばれる陰性元素を含有する物質が挙げられる。なお周期表第15族元素は、例えば理化学辞典(第4版、岩波書店、1987年)に記載の硫化ビスマスやテルル化ビスマスのように3価の陽性元素としても半導体を構成することが知られている。

【0033】半導体原料物質が複数種ある場合、これらをあらかじめ混合しても良く、あるいはこれらをそれぞれ単独で反応液相に注入しても良い。これら原料は、適當な希釈溶媒を用いて溶液にして使用しても構わない。半導体原料物質となる陽性元素含有物質の例としては、マグネシウム、チタン、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タンクステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマス等の単体、ジエチルマグネシウムやジニアーピチルマグネシウム等の周期表第2族元素のジアルキル化物、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム、塩化エチニルマグネシウム等の周期表第2族元素のアルキルハロゲン化物、ヨウ化マグネシウム等の周期表第2族元素のジハロゲン化物、四塩化チタン(IV)、四臭化チタン(I)VI)、四ヨウ化チタン(IV)等の周期表第4族元素のハロゲン化物、二塩化バナジウム(II)、四塩化バナジウム(IV)、二臭化バナジウム(II)、四ヨウ化バナジウム(IV)、五塩化タンタル(V)、五臭化タンタル(V)、五ヨウ化タンタル(V)等の周期表第5族元素のハロゲン化物、三臭化クロム(III)、三ヨウ化クロム(III)、四塩化モリブデン(IV)、四臭化モリブデン(IV)、四ヨウ化モリブデン(IV)、四塩化タンクステン(IV)、四臭化タンクステン(IV)等の周期表第6族元素のハロゲン化物、二塩化マンガン(II)、二臭化マンガン(II)、ニヨウ化マンガン(II)等の周期表第7族元素のハロゲン化物、二塩化鉄(II)、三塩化鉄

(III)、二臭化鉄(II)、三臭化鉄(III)、ニヨウ化鉄(II)、三ヨウ化鉄(III)等の周期表第8族元素のハロゲン化物、二塩化コバルト(II)、二臭化コバルト(II)、ニヨウ化コバルト(II)等の周期表第9族元素のハロゲン化物、二塩化ニッケル(II)、二臭化ニッケル(II)、ニヨウ化ニッケル(II)等の周期表第10族元素のハロゲン化物、ヨウ化銅(I)等の周期表第11族元素のハロゲン化物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ-n-ヘキシル亜鉛、ジシクロヘキシル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム、ジメチル水銀(II)、ジエチル水銀(II)、ジベンジル水銀(II)等の周期表第12族元素のジアルキル化物、塩化メチル亜鉛、臭化メチル亜鉛、ヨウ化メチル亜鉛、ヨウ化エチル亜鉛、塩化メチルカドミウム、塩化メチル水銀(II)等の周期表第12族元素のアルキルハロゲン化物、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、ニヨウ化亜鉛、二塩化カドミウム、二臭化カドミウム、ニヨウ化カドミウム、二塩化水銀(II)、塩化ヨウ化亜鉛、塩化ヨウ化カドミウム、塩化ヨウ化水銀(II)、臭化ヨウ化亜鉛、臭化ヨウ化カドミウム、臭化ヨウ化水銀(II)等の周期表第12族元素のジハロゲン化物、トリメチルホウ素、トリ-n-プロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-oクチルアルミニウム、トリ-n-ブチルガリウム(III)、トリメチルインジウム(III)、トリエチルインジウム(III)、トリ-n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のトリアルキル化物、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジ-n-ブチルアルミニウム、塩化ジ-n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のジアルキルモノハロゲン化物、二塩化メチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、ニヨウ化エチルアルミニウム、二塩化n-ブチルアルミニウム、二塩化n-ブチルガリウム(II)I)、二塩化n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のモノアルキルジハロゲン化物、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウム、三塩化ガリウム(III)、三臭化ガリウム(III)、三ヨウ化ガリウム(III)、三塩化インジウム(III)、三臭化インジウム(III)、三ヨウ化インジウム(III)、二塩化ヨウ化ガリウム(III)、塩化ニヨウ化ガリウム(III)、二塩化ヨウ化インジウム(III)等の周期表第13族元素のトリハロゲン化物、四塩化ゲルマニウム(IV)、四臭化ゲルマニウム(IV)、四ヨウ化ゲルマニウム(IV)、四塩化錫(I)

50 (8) 14
I)、四塩化錫(IV)、二臭化錫(II)、四臭化錫(I)
V)、ニヨウ化錫(II)、四ヨウ化錫(IV)、二塩化ニヨウ化錫(IV)、四ヨウ化錫(IV)、二塩化鉛(II)、二臭化鉛(II)、ニヨウ化鉛(II)等の周期表第14族元素のハロゲン化物、トリメチルアンチモン(III)、トリエチルアンチモン(III)、トリ-n-ブチルアンチモン(III)、トリメチルビスマス(III)、トリエチルビスマス(III)、トリ-n-ブチルビスマス(III)等の周期表第15族元素のトリアルキル化物、二塩化メチルアンチモン(III)、ニ臭化メチルアンチモン(II)
I)、ニヨウ化メチルアンチモン(III)、ニヨウ化エチルアンチモン(III)、二塩化メチルビスマス(III)、ニヨウ化エチルビスマス(III)等の周期表第15族元素のモノアルキルジハロゲン化物、三塩化砒素(II)
I)、三臭化砒素(III)、三ヨウ化砒素(III)、三塩化アンチモン(III)、三臭化アンチモン(III)、三ヨウ化アンチモン(III)、三塩化ビスマス(III)、三臭化ビスマス(III)、三ヨウ化ビスマス(III)等の周期表第15族元素のトリハロゲン化物等が挙げられる。
20 【0034】これらのうち、特に前記のホットソープ法の原料に好適なのは、ジエチルマグネシウムやジ-n-ブチルマグネシウム等の周期表第2族元素のジアルキル化物、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム等の周期表第2族元素のアルキルハロゲン化物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ-n-ヘキシル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム等の周期表第12族元素のジアルキル化物、塩化メチル亜鉛、臭化メチル亜鉛、ヨウ化メチル亜鉛、ヨウ化エチル亜鉛、塩化メチルカドミウム等の周期表第12族元素のアルキルハロゲン化物、三ヨウ化アルミニウム、三塩化ガリウム(III)、三臭化ガリウム(III)、三ヨウ化ガリウム(III)、三塩化インジウム(III)、三臭化インジウム(III)、三ヨウ化インジウム(III)等の周期表第13族元素のトリハロゲン化物等であり、中でもジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム等の周期表第12族元素のジアルキル化物、三塩化ガリウム(III)、三塩化インジウム(II)等の周期表第13族元素のトリハロゲン化物等が最適である。
40 【0035】なお、四塩化ゲルマニウム(IV)、四臭化ゲルマニウム(IV)、四ヨウ化ゲルマニウム(IV)、二塩化錫(II)、四塩化錫(IV)、二臭化錫(II)、四臭化錫(IV)、ニヨウ化錫(II)、四ヨウ化錫(IV)、二塩化ニヨウ化錫(IV)、四ヨウ化錫(IV)、二塩化鉛(II)、二臭化鉛(II)、ニヨウ化鉛(II)等の周期表第14族元素のハロゲン化物は、単独でゲルマニウムや錫等の周期表第14族元素の单体半導体の超微粒子の原料

として使用可能な場合がある。

【0036】半導体原料物質となる陰性元素含有物質の例としては、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の周期表第15～17族元素の単体、アンモニア、ホスフィン(PH_3)、アルシン(AsH_3)、スチビン(SbH_3)等の周期表第15族元素の水素化物、トリス(トリメチルシリル)アミン、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン、トリス(トリメチルシリル)アルシン等の周期表第15族元素のシリル化物、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素等の周期表第16族元素の水素化物、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、ビス(トリメチルシリル)セレニド等の周期表第16族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、トリプチルホスフィンスルフィド、トリヘキシルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリプチルホスフィンセレニド、トリヘキシルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の周期表第17族元素の水素化物、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルヨージド等の周期表第17族元素のシリル化物が挙げられる。これらのうち、反応性や化合物の安定性・操作性の点で、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン、テルル、ヨウ素等の周期表第15～17族元素の単体、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン、トリス(トリメチルシリル)アルシン等の周期表第15族元素のシリル化物、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素等の周期表第16族元素の水素化物、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、ビス(トリメチルシリル)セレニド等の周期表第16族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、トリプチルホスフィンスルフィド、トリヘキシルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリプチルホスフィンセレニド、トリヘキシルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルヨージド等の周期表第17族元素のシリル化物等が好適に用いられ、中でもリン、砒素、アンチモン、硫黄、セレン等の周期表第15及び16族元素の単体、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン、トリス(トリメチルシリル)アルシン等の周期表第15族元素のシリル化物、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、ビス(トリメチルシリル)セレニド等の周期表第16族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、トリプチルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリプチルホ

スフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類等が特に好適に用いられる。

【0037】特に好ましい液相製造方法であるホットソープ法における前記原料化合物の反応液相への供給速度には制限はないが、生成する半導体結晶の粒径分布を狭くする場合には0.1～60秒程度の短時間に所定量を注入することが好適な場合がある。また、原料溶液の注入後の適切な結晶成長反応時間(流通法の場合には滞留時間)は、半導体種や所望の粒径あるいは反応温度により変動するが、代表的な条件としては200～350℃程度の反応温度で1分～10時間程度である。

【0038】かかるホットソープ法では半導体結晶の成長反応終了後、通常単離精製を行う。この方法としては、液相成分の濃縮、あるいは沈殿法が好適である。沈殿法の好ましい代表的な手順は以下の通りである。即ち、反応液の固化温度に至らない程度に冷却後トルエンやn-ブタノール等の低級アルコール類等を析出が起こらない程度に添加して室温での固化性を抑制し、次いで生成した半導体超微粒子の貧溶媒、例えばメタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等の低級アルコール類、あるいは水と混合して半導体超微粒子を析出せしめ、これを遠心分離やデカンテーション等の物理的な手段で分離する手順である。こうして得られる析出物をトルエンやヘキサン等に再度溶解し析出・分離の手順を繰り返すことで更に精製度を上げることが可能である。沈殿溶媒は混合溶媒としても構わない。遠心分離の回転数は、通常毎分100～8000回転程度、好ましくは毎分500～5000回転程度、最も好ましくは毎分700～3000回転程度とし、温度は通常-10～100℃程度、好ましくは10～70℃程度、最も好ましくは20～60℃程度の範囲で行う。また、かかる精製工程も酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましい場合もある。

【0039】【配位子交換反応】本発明において、前記の半導体結晶に前記の新配位子を結合させる配位子交換反応(以下単に「配位子交換反応」と呼ぶ)は、原料の半導体超微粒子がもともと含有している有機配位子(以下初期配位子と呼ぶ)の融点以上の反応温度かつ中性条件下で行う。

【0040】本発明における「中性条件」とは、該配位子交換反応液への水の添加により得られる均一溶液、あるいは有機相と水相が分離した2相系溶液の含水相のpHが、6～8の範囲にある条件を意味する。該水の添加量は、該配位子交換反応液の容量の0.5～2倍容量とし、該pHの測定条件は室温(例えば15～30℃程度の範囲、好ましくは23℃)とする。本発明の目的から、好ましい該pHの範囲は6.5～7.5、更に好ましくは6.7～7.3とする。

【0041】例えば最も好適な初期配位子であるトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)の融点は50～54℃、同じく有用な初期配位子であるヘキサデシルアミンの融点は45～48℃と、45～55℃程度で融解する場合が多いので、前記の配位子交換反応温度は通常40℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上とする。かかる配位子交換反応温度の上限は、配位子の熱分解や酸化劣化等を避けるために、通常150℃以下、好ましくは130℃以下、更に好ましくは100℃以下とする。該反応温度を初期配位子の融点以上とする効果は、該初期配位子の分子可動性が増大して新配位子による交換反応が促進される機構によるものと予想される。

【0042】前記の配位子交換反応の時間は生産性の点では短いほど好ましいが、通常120分以下、好ましくは60分以下、更に好ましくは30分以下、最も好ましくは15分以下とする。前記の配位子交換反応に用いられる反応溶媒は、反応系が実質的に中性となる限りにおいて制限はないが、例えばエタノール、メタノール、n-ブロパノール、イソブロピルアルコール、n-ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(通称THF)、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシリレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハログン化芳香族炭化水素類、塩化メチレンやクロロホルム等のハログン化アルキル類、N,N-ジメチルホルムアミド(通称DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン(通称NMP)等の非プロトン性アミド類、ジメチルスルホキシド(通称DMSO)等のスルホキシド類、あるいは水等が使用可能であり、これらは溶解性等の必要に応じて複数種を混合しても良い。これらのうち有害性が低い点で好ましいのは、エタノール、メタノール、n-ブロパノール、イソブロピルアルコール等の低級アルコール類、ジエチルエーテル、THF、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、アセトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、トルエン等の芳香族炭化水素類、あるいは水であり、中でもエタノール、イソブロピルアルコール、THF、アセトン、酢酸エチル、水等がより好ましく、エタノールは耐環境安全性の点で最も好ましい。従って、本発明における配位子交換反応に用いられる反応溶媒は、エタノールを主体とするものであるのが望ましい。

【0043】本発明における配位子交換反応は、酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましく、遮光条件が好ましい

場合もある。かかる配位子交換反応の後、製品を単離するには、濾過、沈殿と遠心分離の併用、蒸留、昇華等の任意の方法を使用して構わないが、特に有効なのは、前記のホットソープ法で説明した沈殿と遠心分離の併用である。この時、配位子交換により半導体超微粒子の溶解性が変化するので、それに応じて再溶解溶媒や沈殿溶媒の種類や混合比を調整することが通常必要である。

【0044】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的な態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、原料試薬は、特に記載がない限り、Aldrich社製のものを精製を加えず使用した。但し、精製トルエンは、濃硫酸、水、飽和重曹水、更に水の順序で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥次いで濾紙で濾過し、五酸化二リン(P_2O_5)から蒸留して得、精製塩化メチレンは五酸化二リン(P_2O_5)で乾燥した後、ここから大気圧にて直接蒸留して得た。また、半導体超微粒子の合成例に用いたメタノールとn-ブタノールは、ともにAldrich社から供給される無水グレード(99.8%)を使用した。

【0045】[測定装置と条件等]

(1) 赤外吸収スペクトル(FT-IR)：日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IR。23℃にて測定した。

(2) X線回折(XRD)スペクトル：リガク(株)製RINT1500(X線源：銅K α 線、波長1.5418Å)。23℃にて測定した。

(3) 透過型電子顕微鏡(TEM)観察：日立製作所

(株)製H-9000UHR型透過電子顕微鏡(加速電圧300kV、観察時の真空度約 7.6×10^{-9} Torr)にて行った。

(4) 光励起発光(PL)スペクトル：日立製作所

(株)製F-2500型分光蛍光光度計にて、スキャンスピード60nm/分、励起側スリット5nm、蛍光側スリット5nm、フォトマル電圧400Vの条件で、光路長1cmの石英製セルを用いて測定した。

【0046】合成例1 [11-メルカプトウンデカン酸MTEGエステルの合成]

11-メルカプトウンデカン酸(1.70g)と東京化成(株)から供給されたトリエチレングリコールモノメチルエーテル(以下MTEGと略記：50mL)、及び濃硫酸(国産化学(株)；5滴)を乾燥窒素雰囲気のフラスコ内に混合し、60℃で攪拌しながら30mmHg以下の圧力での減圧脱水を延べ約36時間行った。反応液を大量の氷水に攪拌しながら徐々に加えて得た析出物をn-ヘキサン/酢酸エチル(5/1容量比)混合溶媒で抽出し、この有機相を飽和重曹水、次いで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥後濾過して濃縮した。この生成物は、IRスペクトルにおいて1730cm⁻¹にエ

ステル基、及び 2870 cm^{-1} のピークと 2820 cm^{-1} の肩を含む $3050\sim2650$ にかけてのプロードな領域にTEGMMME由来の炭化水素構造にそれぞれ帰属される吸収帯を与えたことから、11-メルカブトウンデカン酸MTEGエステル（以下11-MTEGと略記）の生成を確認した。

【0047】合成例2 [CdSe超微粒子の合成]
空冷式のリーピッヒ還流管と反応温度調節のための熱電対を装着した無色透明のパイレックス（登録商標）ガラス製3口フラスコにトリオクチルホスフィンオキシド（以下TOPOと略記；4 g）を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら乾燥アルゴンガス雰囲気で 360°C に加熱した。別途、乾燥窒素雰囲気のグローブボックス内で、セレン（単体の黒色粉末；0.1 g）をトリプチルホスフィン（以下TBPと略記；6.014 g）に溶解した液体に更にジメチルカドミウム（Strem Chemical社；97%；0.216 g）を混合溶解した原料溶液Aを、ゴム栓（Aldrich社から供給されるセプタム）で封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Aの一部（2.0 mL）を、前記のTOPOの入ったフラスコに注射器で一気に注入し、この時点を反応の開始時刻とした。反応開始20分後に熱源を除去し約 50°C に冷却された時点で精製トルエン（2 mL）を注射器で加えて希釈し、メタノール（10 mL）を注入して不溶物を生じさせた。この不溶物を遠心分離（3000 rpm）し、デカンテーションにより上澄み液を除去して分離し、室温にて約14時間真空乾燥して固形粉体を得た。

【0048】この固形粉体のXRDスペクトルにおいて、Wurtzite型CdSe結晶の002面及び110面に帰属される回折ピークを観測したことからCdSeナノ結晶の生成を確認した。また、このCdSeナノ結晶の平均粒径は、TEM観察によれば約4 nmであった。このCdSeナノ結晶は、精製トルエン溶液において、366 nm波長の励起光を照射すると赤色の発光帶（ピーク波長595 nm、半値幅43 nm）を与えた。

【0049】合成例3 [ZnSシェルを有するCdSeナノ結晶を主体とする半導体超微粒子の合成]

B. O. Dabbousiら；J. Phys. Chem. B, 101巻, 9463頁(1997)に記載の方法に準じて行った。これを以下説明する。乾燥アルゴンガス雰囲気の褐色ガラス製の3口フラスコ中にTOPO（15 g）を入れ、減圧下 $130\sim150^\circ\text{C}$ での溶融状態で約2時間攪拌した。この間、残留する空気や水分を置換する目的で、乾燥アルゴンガスにより大気圧に復圧する操作を数回行った。温度設定を 100°C として約1時間後、合成例2で得たCdSeナノ結晶の固形粉体（0.094 g）のトリオクチルホスフィン（1.5

g、以下TOPと略記）溶液を加えて、CdSeナノ結晶を含む透明溶液を得た。これを 100°C の減圧下で更に約80分間攪拌後、温度を 180°C に設定して乾燥アルゴンガスで大気圧に復圧した。別途、乾燥窒素雰囲気のグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1 N濃度n-ヘキサン溶液（1.34 mL；1.34ミリモル）とビス（トリメチルシリル）スルフィド（0.239 g；1.34ミリモル）とをTOP（9 mL）に溶解した原料溶液Bを、合成例2で使用のセプタムで封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Bを、注射器により、前記の 180°C のCdSeナノ結晶を含む透明溶液に20分間かけて滴下し、 90°C に降温後約1時間攪拌を継続した。室温で約14時間静置した後、再び 90°C で3時間加熱攪拌した。熱源を除去し、n-ブタノール（8 mL）を反応液に加えて室温まで冷却して、透明な赤色溶液を得た。

【0050】この赤色溶液には、原料のビス（トリメチルシリル）スルフィド等の硫黄化合物の臭気はなく、代わりにセレン特有のニラ様臭気があった。合成例2で得たCdSeナノ結晶の溶液にはこのようなセレン臭はなかったので、該CdSeナノ結晶表面での意図した硫化物生成反応の進行とともに、該ナノ結晶表面における硫黄原子によるセレン原子の置換反応等何らかの機構によるセレンの遊離があったものと推測され、前記文献記載同様にZnSシェルを有するCdSeナノ結晶を主体とする半導体超微粒子が生成したものと考えられた（以下これをCdSe/ZnS-TOPと略記する）。

【0051】この赤色溶液の一部（8 mL）を、乾燥窒素気流下、室温でメタノール（16 mL）中に滴下し20分間攪拌を継続する沈殿操作により赤色不溶物を得た。この赤色不溶物を合成例2同様に遠心分離及びデカンテーションにより分離し、精製トルエン（14 mL）に再溶解した。この再溶解トルエン溶液を用いて、再び同様の沈殿操作、遠心分離、及びデカンテーションの一連の精製操作を行って固体生成物を得た。この固体生成物は、1 mLの精製メタノールと振り混ぜて洗浄後、デカンテーションで分離した。この固体生成物は透明赤色の精製トルエン溶液を与え、ここに468 nm波長の励起光を照射するとオレンジ色の発光帶（ピーク波長597 nm、半値幅41 nm）を与えた。この発光は同程度の溶液濃度において、合成例2で得たCdSeナノ結晶の場合よりも明らかに発光強度が大きかったことから、ZnSシェルを有するCdSeナノ結晶に変換され、表面準位等を経由する非発光過程の寄与が抑制されたものと考えられた。

【0052】実施例 [11-MTEGによる配位子交換反応]
合成例1で得た11-MTEG（0.4 g）、及び合成例3で得たCdSe/ZnS-TOP（約0.5 g）を、無色透明なガラス容器内で乾燥窒素雰囲気下、室温

(約23°C)で、エタノール(8mL)中で攪拌しながら分散懸濁した。攪拌を継続しながらこの反応容器を80°Cのオイルバスにより加熱したところ、反応容器内の液温が約50°Cを越えたところで、溶解せず懸濁状態であったCdSe/ZnS-TOPOが直ちに溶解し、エタノール可溶性となった。このエタノール溶液を少量採取し同容量の水と混合した液のpHは約7であった。こうして得た赤色透明な粗エタノール溶液は、-10°Cの冷凍庫内で少なくとも40日程度保存しても沈殿を生じない保存安定性を示した。この粗エタノール溶液は、合成例3で得たCdSe/ZnS-TOPO同様のオレンジ色発光能を示した。

【0053】この粗エタノール溶液を濃縮して得た残渣をn-ヘキサン中で攪拌し、デカンテーション法による上澄み液の除去により不溶物を分離する精製操作を数回行って、赤色の固体粉末を得た。この固体粉末は、エタノールへの直接溶解は困難であったが、塩化メチレンまたはアセトン等の比較的低沸点の良溶媒に溶解し、ここにエタノールを加えて均一溶液を得、次いで該良溶媒を蒸留除去し必要に応じて更にエタノールの一部をも蒸留除去して、所望の濃度の高純度エタノール溶液を得ることができた。

【0054】比較例【室温での配位子交換反応の試み】前記実施例の操作において、エタノールの代わりに精製塩化メチレンを6mL使用したところ、直ちに室温(約23°C)で赤色の透明溶液を得た。これを室温で約19時間放置した後、ロータリーエバボレータで減圧濃縮した。こうして得た濃縮残渣を室温でエタノールへ溶解しようとしたが不溶性の半導体超微粒子が固体として残った。該濃縮残渣は、11-MTEGによる配位子交換反応が実質的に進行していないと考えられたので、これをエタノール(8mL)中で、室温(約23°C)での攪拌を約50分間継続したが、半導体超微粒子は依然としてエタノール不溶性であった。
*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 09 K 11/54
11/56
// C 09 D 5/22

識別記号
C P A
C P C

F I
C 09 K 11/54
11/56
C 09 D 5/22

テーマコード(参考)

C P A
C P C

F ターム(参考)
4H001 CA05 CC13 CC14 CF01 XA16
XA30 XA34 XA48
4J038 DF011 DF012 DF041 DF042
GA06 HA016 HA026 HA066
HA216 HA316 HA346 HA386
HA436 HA476 JC38 KA08
KA20 NA01 NA19 NA20 NA26

* 【0055】以上の比較例から、かかる配位子交換反応は均一溶液系で行えば好ましく進行するとは限らず、初期配位子(この場合TOPO)の融点を越える程度の加熱が非常に有効であることがわかる。即ち、かかる加熱を行えば初期状態では不均一系のエタノール溶媒系でも直ちにエタノール可溶性となる配位子交換反応が進行する。更に、前記実施例のように、実質的に中性条件でもきわめて短時間に進行することがわかる。

【0056】応用例【エタノール性塗料と発光性塗布膜】

前記の実施例で得た粗エタノール溶液(0.11g)に、和光純薬(株)から供給されるポリエチレンオキシド(0.04g;平均分子量30万)を溶解して均一透明なエタノール性塗料を得た。これをガラス板に塗布し大気下で熱風乾燥したところ、透明性に優れ強靭な塗布膜を得た。この塗布膜は、合成例3で得たCdSe/ZnS-TOPO同様のオレンジ色発光能を保持していた。

【0057】

【発明の効果】半導体超微粒子の配位子交換反応による本発明のエタノール可溶性半導体超微粒子の製造方法により、きわめて短時間に、pHが7前後の穏和な中性条件で、エタノール可溶性半導体超微粒子と、保存安定性に優れたエタノール溶液を得ることができる。

【0058】本発明により製造される半導体超微粒子は、その量子効果により色純度と強度に優れた発光能を発揮し、塗膜とした場合の機械的強度や化学的安定性に優れる。また、耐環境安全性と揮発性に優れたエタノールに溶解するので、例えばアルコール性発光塗料として有用であり、ディスプレイや照明器具等の面状発光体の製造に利用されるものである。また、該半導体超微粒子は、高屈折率、放射線遮蔽能等の特徴をも有するので、かかる特徴を生かした塗膜にも利用される。